

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172594

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl. C09J133/04

(21)Application number : 11-357923

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 16.12.1999

(72)Inventor : ITO YUICHI
SAITO YOSHITOMO

(54) BONDING AGENT COMPOSITION FOR GREEN TAPE LAMINATION AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a bonding agent composition for green tape lamination for manufacturing ceramic moldings, improved to be free of separation between tapes, excellent in dimensional stability, and less in residual carbon.

SOLUTION: The bonding agent composition for green tape lamination contains a (meth)acrylic resin, an organic thixo agent, and an organic solvent and/or a plasticizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172594

(P2001-172594A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 J 133/04

識別記号

F I

C 0 9 J 133/04

テマコード(参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-357923

(22)出願日 平成11年12月16日(1999.12.16)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 伊東 祐一

千葉県茂原市東郷1900番地 三井化学株式
会社内

(72)発明者 斉藤 義知

千葉県茂原市東郷1900番地 三井化学株式
会社内

(74)代理人 100075247

弁理士 最上 正太郎

Fターム(参考) 4J040 DF001 DF011 DF031 KA23

KA25 KA31 LA01 MA04 MB03

NA20

(54)【発明の名称】 グリーンテープ積層用密着剤組成物及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 セラミックス成形体を得る際のグリーンテープ積層時に用いられるグリーンテープ積層用密着剤組成物であって、グリーンシートの積層時にテープ同士の剥離がなく、寸法安定性に優れ、残炭の少ない改良されたグリーンテープ積層用密着剤組成物を提供する。

【解決手段】 (メタ)アクリル樹脂、有機系チクソ剤、ならびに有機溶剤および/または可塑剤を含んでなるグリーンテープ積層用密着剤組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (メタ)アクリル樹脂(A)、有機系チクソ剤(B)ならびに有機溶剤及び／又は可塑剤(C)を含んでなるグリーンテープ積層用密着剤組成物。

【請求項2】 グリーンテープ積層用密着剤組成物100質量部当たり、(メタ)アクリル樹脂(A)を1.0～10.0質量部、有機系チクソ剤(B)を0.01～5.0質量部、有機溶剤及び／又は可塑剤(C)を85.0～98.9質量部含んでなる、請求項1に記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物。

【請求項3】 (メタ)アクリル樹脂(A)が、質量平均分子量(ポリスチレン換算)1万～60万のものである、請求項1又は2に記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物。

【請求項4】 有機系チクソ剤(B)が、無機化合物分を含まないものである、請求項1～3のいずれかに記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物。

【請求項5】 有機溶剤及び／又は可塑剤(C)が、溶解パラメータ10.0(cal/cm³)^{1/2}以下のものである、請求項1～4のいずれかに記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物。

【請求項6】 (メタ)アクリル樹脂(A)の有機溶剤及び／又は可塑剤(C)溶液に有機系チクソ剤(B)を加え、次いでこれらを30～70℃の温度でせん断攪拌することを特徴とするグリーンテープ積層用密着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、セラミックス成形体を得る際のグリーンテープ積層時に用いられるグリーンテープ積層用密着剤組成物、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】セラミックス製電子部品は、基板や半導体パッケージ等に数多く用いられているが、通常これらの電子部品は、セラミックス原料粉体を樹脂に分散し、まずスラリーを得る。次いでこれをドクターブレード等を用いて所望の厚さに塗工し、テープ状物に、すなわちグリーンテープ(グリーンシート)に成形し、さらに付随する配線等の印刷工程を経て、有機溶剤やブチラル樹脂等のグリーンテープ積層用密着剤を用いてグリーンテープを重ね合わせ、接着させる。これらの工程を繰り返すことにより、多層化されたグリーンテープが得られ、次いで所望の形状に切断、打ち抜き等の2次加工後、焼成することにより得られている。

【0003】ところで昨今、電子部品の複雑化や小型化により、この積層工程においては多層化と薄層化が進みつつある。そのためこの積層時に、グリーンテープ同士を良く密着させ、さらにグリーンテープ積層時にグリーンテープ同士がずれないこと、すなわち、シートが荷重

によってダレて変形しないようにすることが、グリーンテープ成形において重要になりつつある。

【0004】従来では、上記積層を行わせる際に通常、溶剤やブチラル樹脂等を用いてグリーンテープを密着させるという方法が採用されている。しかしながら、溶剤のみを用いてグリーンテープを濡らし、グリーンテープを圧着させる場合は、グリーンテープ自体が浸されるため、成形時の形状保持性が不良になるという欠点がある。この欠点は多層化される場合に、より顕著に現れる。

【0005】一方、グリーンテープ積層用密着剤としてブチラル樹脂を用いる場合、現在の低温焼成が進みつつあるセラミックス製造工程においては分解性が悪いため、残炭性の面から好ましい方法とは言い難いものである。

【0006】これらのことから、グリーンテープ積層用密着剤としては、グリーンテープ同士の密着性、形状保持性、及び残炭性のいずれをも同時に満足させ得るものが、強く要望されていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような従来のグリーンテープ積層用密着剤組成物の欠点に鑑み、グリーンシート同士の積層時にグリーンテープ同士の剥離がなく、また積層されたものの寸法安定性が優れ(シートが荷重によってダレを生じない)、さらには焼成工程での残炭の少ない、改良されたグリーンテープ積層用密着剤組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる所望、すなわち、グリーンシート同士の積層時にグリーンテープ同士の剥離がなく、また積層されたものの寸法安定性が優れるグリーンテープ積層用密着剤組成物を得るため、鋭意検討した結果、特に(メタ)アクリル樹脂、有機系チクソ剤、ならびに有機溶剤及び／又は可塑剤が含まれてなるものが非常に有用であり、さらには(メタ)アクリル樹脂を有機溶剤もしくは可塑剤に溶かした液に、無機分の含まれない有機系チクソ剤を加え、次いで特定の温度範囲でせん断混合されてなる組成物のものが極めて有用なものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明は、(1)(メタ)アクリル樹脂(A)、有機系チクソ剤(B)ならびに有機溶剤及び／又は可塑剤(C)を含んでなるグリーンテープ積層用密着剤組成物であり、また、(2)グリーンテープ積層用密着剤組成物100質量部当たり、(メタ)アクリル樹脂(A)を1.0～10.0質量部、有機系チクソ剤(B)を0.01～5.0質量部、有機溶剤及び／又は可塑剤(C)を85.0～98.9質量部含んでなる、上記(1)に記載のグリーンテープ積層用密着剤

組成物であり、また、(3) (メタ) アクリル樹脂

(A) が、質量平均分子量 (ポリスチレン換算) 1万～60万のものである、上記(1)又は(2)に記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物であり、また、(4) 有機系チクソ剤 (B) が、無機化合物分を含まないものである、上記(1)～(3)のいずれかに記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物であり、また、(5) 有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) が、溶解パラメータ $10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下のものである、上記

(1)～(4)のいずれかに記載のグリーンテープ積層用密着剤組成物であり、また、(6) (メタ) アクリル樹脂 (A) の有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) 溶液に有機系チクソ剤 (B) をを加え、次いでこれらを30～70℃の温度でせん断攪拌することを特徴とするグリーンテープ積層用密着剤組成物の製造方法である。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明するが、(メタ) アクリルとはアクリル及びメタアクリルの両方を意味する記載である。また、アクリル酸エステルとは α -置換不飽和カルボン酸エステルであり、メタアクリル酸エステル類とは α -二置換不飽和カルボン酸エステルを示す。以下において「部」は全て質量基準である。

【0011】本発明における(メタ) アクリル樹脂

(A) とは、(メタ) アクリル酸エステル単量体及び(メタ) アクリル酸をラジカル重合して得られるものである。

【0012】上記(メタ) アクリル酸エステル単量体としては、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸ノルマルプロピルエステル、(メタ) アクリル酸イソプロピルエステル、(メタ) アクリル酸ノルマルブチルエステル、(メタ) アクリル酸イソブチルエステル、(メタ) アクリル酸ターシャールブチルエステル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸ラウリルエステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸イソボロニルエステル、(メタ) アクリル酸ベンジルエステル等の(メタ) アクリル酸のアルキルエステル等が挙げられる。また、官能基として、水酸基、カルボン酸、スルホン酸等の無機物と相互作用しうる構造を有する(メタ) アクリル酸系単量体、すなわち(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル等の官能基を有する(メタ) アクリル酸系単量体も、共重合組成として用いることができる。

【0013】また、これらの(メタ) アクリル酸エステル単量体等と共重合可能な単量体も、同時にラジカル共重合して用いることができる。具体的には(メタ) アクリルアミドとその誘導体、スチレン、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0014】以上に挙げた単量体を、有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) 中において、ラジカル重合開始剤を用い、常法のラジカル重合をさせることにより、(メタ) アクリル樹脂が有機溶剤及び／又は可塑剤中に溶解した状態のものが得られる。

【0015】上記重合の際に用いられる触媒として代表的なものには、例えばアゾビスイソブチルニトリル等のジアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、tert-ブチルピバレート、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーカプレーン等の過酸化物が挙げられるが、中でもアゾビスイソブチルニトリルを用いることが好ましい。

【0016】また、本発明においては上記形態のものに限られるようなものではなく、固形の(メタ) アクリル樹脂を有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) 中に溶解したものであっても構わない。

【0017】また、本発明では上記(メタ) アクリル樹脂として、分子量があまり小さいものを使用した場合は、(メタ) アクリル樹脂における低分子成分がグリーンテープを浸潤して形状保持性を悪化させる原因となりやすく、またあまりにも分子量の大きいものを使用すればその(メタ) アクリル樹脂の有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) に対する溶解性が悪くなるとともに、チクソ性に優れる組成物にし難くなることから、質量平均分子量 (ポリスチレン換算) として1万～60万の範囲のもの、より好ましくは10～60万のもの、更に好ましくは40～60万のものである。

【0018】また、本発明で用いられる有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) として、あまりにも溶解パラメータ (δ : SP値) の大きなものを使用した場合は、得られる密着剤組成物がグリーンテープを浸潤してグリーンテープ単体自体に縮みが発生しやすくなり、グリーンテープを積層することが困難にもなることから、溶解パラメータが $10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以下であるものを用いることが好ましく、更には $8.5 \sim 10.0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ の範囲にあるものがより好ましい。

【0019】上記有機溶剤及び／又は可塑剤 (C) として挙げられるものには構造自体には特に限定はなく、具体的にはトルエン (δ : $8.91 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、キシレン (δ : $8.80 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 等の芳香系有機溶剤、酢酸エチル (δ : $9.10 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、酢酸ブチル (δ : $8.46 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 等のエステル系有機溶剤、2-エチルヘキサノール (δ : $9.85 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、メチルイソブチルカルビトール (δ : $9.72 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) 等の一部アルコール系溶剤、イソパラフィン系有機溶剤 (δ : $7 \sim 8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、 α -、 β -、 γ -ターピネオール混合物 (δ : $8.48 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、ジヒドロターピネオール (δ : $8.16 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、ジヒドロターピネオールアセテート (δ : $7.78 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)、d-リモネン (δ : 6.94

(cal/cm^3) $^{1/2}$)、ターピニルオキシエタノール (δ : 8.78 (cal/cm^3) $^{1/2}$) 等のテルピン油誘導体、ジブチルフタレート (δ : 9.41 (cal/cm^3) $^{1/2}$)、ジノルマルオクチルフタレート (δ : 8.90 (cal/cm^3) $^{1/2}$)、ジ-2-エチルヘキシルアジペート (δ : 8.46 (cal/cm^3) $^{1/2}$) 等の可塑剤等が挙げられる。これらは単独のみならず、二種以上を混合して用いても構わない。

【0020】次に、本発明に用いられる有機系チクソ剤 (B) とは、例えば塗料等に用いられる増粘・粘性改質剤のものであり、具体的にはヒマシ油誘導体、脂肪酸アミド、酸化ポリエチレン、植物系重合油等の有機化合物のみからなる有機系チクソ剤が挙げられる。ここで、本発明で用いる有機系チクソ剤 (B) としては無機化合物分を含んでいないものであることが好ましく、有機ベントナイトや脂肪酸金属塩等のような、無機物を含むものを使用した場合は、グリーンテープ積層物の焼成工程で無機分が残存しやすくなることから、好ましくない。

【0021】本発明におけるグリーンテープ積層用密着剤組成物は、(メタ) アクリル樹脂 (A) が有機溶剤及び/又は可塑剤 (C) に溶解した状態の液に、有機系チクソ剤 (B) を加え、次いでこれらを 30~70℃の温度範囲でせん断作用を有する方法により攪拌混合することで、本発明の目的にかなうグリーンテープ積層用密着剤組成物を得ることが可能である。

【0022】すなわち、本発明における製造方法では、有機溶剤及び/又は可塑剤 (C) に (メタ) アクリル樹脂 (A) が溶解した液に有機系チクソ剤 (B) を加えるという操作が重要であり、これをまず、有機溶剤及び/又は可塑剤 (C) に有機系チクソ剤 (B) を溶解して行うような場合は、混合される (メタ) アクリル樹脂 (A) の混合が困難で、かつ得られるグリーンテープ積層用密着剤組成物の安定性が悪くなり、沈降物を生じやすくなることから好ましくない。

【0023】また、本発明における製造方法では上記以外の温度、すなわち 30℃未満や 70℃を超える温度において攪拌混合操作する場合は得られるグリーンテープ積層用密着剤組成物にチクソ性が付与され難くなり、さらに、せん断以外の作用による攪拌混合操作を行った場合、例えば、低速のプロペラ翼等を用い攪拌混合を行った場合には、やはり得られる組成物が分離を起こしやすく、安定性のあるグリーンテープ積層用密着剤組成物を得ることが難しくなることから、好ましくない。

【0024】上記本発明の、せん断攪拌により混合する方法としては、例えばバッチ式ミキサー、プラネタリー・ミキサー、単軸又は多軸押出機、動又は静ミキサー、コロイドミル、ホモジナイザー、及びソノレータ等の混合装置が用いられる。

【0025】また、本発明におけるグリーンテープ積層用密着剤組成物では、得られるそのものの接着強度、作業性を良好とする適度な粘性及びチクソ性、ならびに積

層時のグリーンテープの形状保持性等を有したものとす
る上から、該組成物 100 質量部当たりにおいて、(メ
タ) アクリル樹脂 (A) を 1.0~10.0 質量部、有
機系チクソ剤 (B) を 0.01~5.0 質量部ならびに
有機溶剤及び/又は可塑剤 (C) を 85.0~98.9
質量部含んだものとするのが好ましい。

【0026】上記のようにして得られる本発明のグリー
ンテープ積層用密着剤組成物は、必要に応じ助剤とし
て、例えば消泡剤や焼結助剤、及びレベリング剤等を使
用することもできる。

【0027】また、本発明のグリーンテープ積層用密着
剤組成物は、種々のセラミックス原料粉体とバインダー
類からなるグリーンテープに、例えばブレードコーター
や、ロールコーター、フローコーター、及びスクリーン
印刷装置等により塗布し、必要に応じてセッティング
し、グリーンテープ同士を接着させることが可能であ
る。また、得られたグリーンテープ積層体は次いで切
断、打ち抜き、更に積層し、また必要に応じ導体回路や
部品、端子等を挿入した後印刷、加熱炉によって 100
0~2000℃に焼成し、セラミック部品を製造するこ
とができる。なおこれらは必ずしもこの順序に限定され
るものではなく、用途次第で工程及び順序が変化したり
するものであることは言うまでもない。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を
さらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定さ
れるものではない。以下において部、%及び ppm は質
量基準である。

【0029】製造例 1

〔(メタ) アクリル樹脂 1 の製造〕 攪拌機、温度計、還
流冷却機、滴下槽等を備えたアクリル樹脂組成物製造装
置に、可塑剤としてジブチルフタレート 100.0 g お
よびイソブチルメタアクリレート 95.0 g、2-ヒド
ロキシメタアクリレート 3.0 g、メタアクリル酸 2.
0 g を加え、混合し、93℃に昇温し、アゾビスイソ
チロニトリメルをモノマーに対して 50 ppm を 1 時間
毎に 2 回、その後同様に 100 ppm を 1 時間毎に 2
回、150 ppm を 1 時間毎に 2 回加える。さらに t e
r トーピル 2-エチルヘキサエート (商品名: パー
チル O、日本油脂株式会社) を 200 ppm を 1 時間毎
に 2 回、その後 300 ppm を 1 時間毎に 2 回、1,0
00 ppm を 1 時間毎に 2 回加えて 2 時間放置し共重合
を完結させた。この間、窒素ガスを流入し、攪拌を継続
した。反応終了後、有機溶剤として α -、 β -、 γ -ター
ピネオール混合物 (製品名ターピネオール C [日本
テルペン化学株式会社製]) 233.3 g 加え、冷却
し、メタアクリル樹脂が有機溶剤と可塑剤に溶解したも
の (質量平均分子量 45 万、理論固形分 30%) を得
た。

【0030】製造例 2~5

〔（メタ）アクリル樹脂2～5の製造〕表1の（メタ）アクリル樹脂製造番号（2）～（5）に示す各単量体および量、そしてアゾビスイソブチロニトリル、*tert*-ブチル2-エチルヘキサエート（パーブチルO）の量、及び溶剤、可塑剤等を変更した以外は、〔（メタ）アクリル樹脂1の製造〕に従って（メタ）アクリル樹脂が有機溶剤と可塑剤に溶解したものを得た。

【0031】実施例1

〔グリーンテープ積層用密着剤組成物1の製造〕500 ml ステンレス製容器に上記で得られた（メタ）アクリル樹脂1を16.7 g 計り取り、更にジブチルフタレート83.3 g を加えた。この容器を、温度コントローラ付きウォーターバスに浸漬し、ホモディスパー（TKホモディスパーL〔特殊機化工業製〕使用）を用い、2000～3000 rpm にて攪拌しながら50℃まで加熱した。ここに有機系チクソ剤としてTHIXCIN R（製品名：ELEMENTIS社製）を0.2 g 加え、更に15分攪拌し、（メタ）アクリル樹脂（A）が5部、有機系チクソ剤（B）が0.2部ならびに有機溶剤及び／又は可塑剤（C）が94.8部からなるグリーンテープ積層用密着剤組成物1を得た。

【0032】実施例2～9

〔グリーンテープ積層用密着剤組成物2～9の製造〕表2のように条件を変更し、上記〔グリーンテープ積層用密着剤組成物1の製造〕と同様にグリーンテープ積層用密着剤組成物2～9を得た。

【0033】〔アルミナグリーンテープの製造〕アルミナ粉末（商品名：AL-45、昭和電工社）100 g にアクリル樹脂を固形分で15 g、ジブチルフタレート5 g を加え、トルエンで不揮発分70％に調整し、磁気製ボールミルで48時間分散を行いアルミナスラリーを得た。次いでこのアルミナスラリーを、乾燥後の厚みが180 μm になるようにドクターブレードでポリエステルシート上に塗布した。80℃で1時間乾燥して溶媒を除去した。ポリエステルシートから剥離し、アルミナグリーンテープを得た。

【0034】〔グリーンテープ積層用密着剤組成物の評価〕

（1）グリーンテープ積層用密着剤組成物の性状：上記で得られたグリーンテープ積層用密着剤組成物の外観を観察し、アルミナグリーンテープ上への塗布作業について作業性の確認を行なって、その結果を表3に示した。

（2）グリーンテープ積層体の形状保持性：上記で得られたアルミナグリーンテープを20 mm × 20 mm に切り出し、そこに上記で得られたグリーンテープ積層用密着剤組成物をそれぞれ0.5 g を塗布し、もう一枚のアルミナグリーンテープを張り合わせ、積層した。同様にこの作業を5回繰返し、合わせて6層からなるアルミナグリーンテープ積層体の試験片を得た。ここに、10 g の分銅を用いて荷重をかけ25℃×24時間放置し

た。この24時間経過したアルミナグリーンテープ積層体に関して外観の異常の有無、シートのずれ等を観察し、その結果を表3に示した。

（3）残炭性：グリーンテープ積層用密着剤を10 mg アルミカップに入れ、昇温速度20℃/分、昇温温度域20～500℃の条件で示差熱天秤にて分解温度域および質量変化を測定した。表3中には分解温度域および分解後の残炭量を示した。

【0035】比較例

実施例の（メタ）アクリル樹脂の製造方法に準じて、表1の（メタ）アクリル樹脂（6）～（8）の樹脂を合成し、更に、表2の比較例の如く変更した以外は実施例と同様に、グリーンテープ積層用密着剤組成物を製造し、評価した。評価結果は表3に併せて記載した。なお、比較例1で挙げた、BENTON 27（製品名：ELEMENTIS社製）は有機ベントナイト系チクソ剤で無機分を含有するものである。また比較例7は、混合攪拌を低速プロペラ混合翼を用い、せん弾力をかけずに穏やかに十分混合したものである。

【0036】

【表1】

【表-1】(メタ)アクリル樹脂の製造

	原料名	(メタ)アクリル樹脂の製造番号							
		1	2	3	4	5	6	7	8
アクリル樹脂組成(g)	イソブチルメタアクリレート	95.0	95.0	30.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0
	ルマルブチルアクリレート	—	—	45.0	—	—	—	—	—
	メタアクリル酸	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	2-ヒドロキシエチルメタアクリレート	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	ステレン	—	—	10.0	—	—	—	—	—
有機溶剤及び/又は可塑剤(g)	原料名	δ (cal/cm ³) ^{1/2}							
	ジブチルアクリレート	100.0	100.0	100.0	—	100.0	—	—	—
	ターピネオール-C	233.3	233.3	233.3	—	233.3	—	—	—
	トルエン	—	—	—	100.0	—	100.0	100.0	100.0
	酢酸エチル	—	—	—	233.3	—	—	—	—
重合触媒 (合計ppm)	エチレンジアミン/アルコール	—	—	—	—	—	233.3	233.3	233.3
	アジビスイソブチロニトリル	600	15000	600.0	600	500	600	400	40000
	セブチル-2-エチルヘキサノート	3000	3000	3000.0	3000	3000	3000	3000	3000
	質量平均分子量	45万	3万	4.2万	45万	55万	45万	65万	9万
	理論固形分(%)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0

【0037】
【表2】

【表-2】グリーンナー用樹脂用硬質剤組成物の製造

原料名		実施例									
		1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
(メタ)アクリル樹脂(A) (g)	(メタ)アクリル樹脂製造番号1	16.7	—	—	—	—	30.0	16.7	16.7	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号2	—	16.7	—	—	—	—	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号3	—	—	16.7	—	—	—	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号4	—	—	—	16.7	—	—	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号5	—	—	—	—	16.7	—	—	—	—	—
希釈可塑剤(C)(g)	シフチカルート	83.1	83.1	83.1	83.1	83.1	69.8	83.2	78.3	—	—
有機系チクソ剤(B)	THIXIN R	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	5.0	—	—
非有機系チクソ剤	BENTONE 27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
調拌方法	攪拌機	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置
調拌温度(℃)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
グリーンナー用樹脂用(メタ)アクリル樹脂(A)(質量部)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	9.0	5.0	5.0	5.0	5.0
密着剤中の00質量	有機系チクソ剤(B)(質量部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	5.0	—	—
部中の組成比	有機系チクソ剤(B)又は可塑剤(C)(質量部)	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8	90.8	94.9	90.0	—	—
原料名		比較例									
		1	2	3	4	5	7	8	9	10	11
(メタ)アクリル樹脂(A) (g)	(メタ)アクリル樹脂製造番号1	16.7	16.7	16.7	—	—	—	16.7	16.7	2.0	50.0
	(メタ)アクリル樹脂製造番号6	—	—	—	16.7	—	—	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号7	—	—	—	—	16.7	—	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号8	—	—	—	—	—	16.7	—	—	—	—
	(メタ)アクリル樹脂製造番号9	—	—	—	—	—	—	16.7	—	—	—
希釈可塑剤(C)(g)	シフチカルート	83.1	77.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.1	83.1	96.7	49.8
有機系チクソ剤(B)	THIXIN R	—	8.0	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
非有機系チクソ剤	BENTONE 27	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
調拌方法	攪拌機	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置	本装置
調拌温度(℃)		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
グリーンナー用樹脂用(メタ)アクリル樹脂(A)(質量部)		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
密着剤中の00質量	有機系チクソ剤(B)(質量部)	0.2	6.0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
部中の組成比	有機系チクソ剤(B)又は可塑剤(C)(質量部)	94.8	89.0	95.0	94.8	94.8	94.8	94.8	94.8	98.1	84.8

【0038】

【表3】

【表-3】グリーンテープ積層用密着剤組成物の評価結果

評価項目		実施例										
		1	2	3	4	5	7	8	9	比較例		
グリーンテープ積層用密着剤の性状	グリーンテープ積層用密着剤の性状	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	グリーンテープの形状保持性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	残炭性	300~380 500℃以上	290~370 1400	340~420 2000	290~350 1400	310~360 1600	300~350 1600	300~380 1300	300~400 2000	300~380 1500	300~380 1200	300~400 1600
グリーンテープ積層用密着剤の性状	グリーンテープ積層用密着剤の性状	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	グリーンテープの形状保持性	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し	異常無し
	残炭性	500℃以上	300~400 2500	300~370 1500	300~380 1500	320~380 1700	290~370 1400	300~380 1600	300~380 1500	300~380 1500	300~380 1200	300~400 1600

【0039】 [各結果の考察] 実施例及び比較例について説明する。

【0040】 実施例1~9で得られたグリーンテープ積層用密着剤はいずれも、アルミナグリーンテープ積層用の密着剤として、作業性が良好で、積層後の形状保持性を満足するものであり、また焼成時に問題となる残炭性も十分に引いレベルにあるものである。

【0041】 一方、比較例1に挙げたグリーンテープ積層用密着剤組成物は、無機物を含有する有機系チクソ剤を使用しており、分解性が悪く、残単量の多いものとなる。また、比較例2に挙げた、有機系チクソ剤をグリーンテープ積層用密着剤組成物100部中5部を超える範囲で添加したものである場合は、作業性が著しく低下するものとなる。

【0042】 次に、比較例3に挙げた、有機系チクソ剤を含有しないものの例では、積層体の形状保持性が困難になってしまうことがわかる。

【0043】 比較例4に挙げた、SP値の比較的高い溶剤を含有するグリーンテープ積層用密着剤組成物の場合では、該組成物がグリーンテープそのものを浸潤してしまい、形状を保持させるのが困難であった。

【0044】 比較例5に挙げた分子量が高い(メタ)アクリル樹脂を含有するグリーンテープ積層用密着剤組成物では、グリーンテープへの濡れ性低下が起こり、部分はくりが生じた。一方、比較例6に挙げた分子量が低い(メタ)アクリル樹脂を含有するグリーンテープ積層用密着剤組成物では、低分子(メタ)アクリル樹脂のタック性のため十分な接着性を示さなかった。

【0045】 比較例7~9に挙げた混合攪拌の条件については、いずれも有機系チクソ剤が分離してしまうか、もしくは有機系チクソ剤を添加しなかった場合と変わらない結果となる。このことは、特定条件化で有機系チクソ剤を取り扱うことを示している。

【0046】 また、比較例10及び11に挙げたグリーンテープ積層用密着剤組成物では、その中の(メタ)アクリル樹脂含有率が密着に寄与していることを示すものであることが分かる。また、(メタ)アクリル樹脂の含有率を多くした場合は、作業性が低下してしまうものであることも分かる。

【0047】

【発明の効果】 以上のように、本発明のグリーンテープ積層用密着剤組成物を各種セラミックスグリーンテープ積層用に用いる場合は、多層化に十分対応した形状保持性を有するものとなり、かつ焼成時の熱分解性が良好で、しかも残炭の少ない多層セラミックス部品を与えることができるものである。